

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-036803

(43)Date of publication of application : 10.02.1994

(51)Int.Cl.

H01M 10/44

(21)Application number : 04-213796

(71)Applicant : MITSUBISHI CABLE IND LTD

(22)Date of filing : 17.07.1992

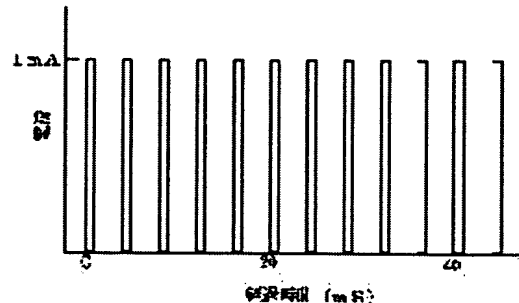
(72)Inventor : SASAKI KOZO  
TAKADA YOSHINORI

## (54) CHARGING OF LITHIUM SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a charging method that does not cause charging failure even when charging is repeated for the purpose of using a Li secondary battery of high electromotive force, in practice, in which metal lithium is used for the negative electrode.

**CONSTITUTION:** A charging method of a Li secondary battery is provided. The Li secondary battery is charged, in which metal lithium is used for the negative electrode, by means of a pulse current manner of repeating electrifying and shutting-off through the positive as well as the negative electrodes. Charging of the Li secondary battery of high electromotive force, in which the negative electrode is formed out of metal lithium, can thus be repeated many times, without causing charging failure.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-36803

(43)公開日 平成 6 年(1994) 2月10日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
H 0 1 M 10/44

識別記号 庁内整理番号  
A

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平4-213796

(22)出願日 平成 4 年(1992) 7 月17日

(71)出願人 000003263

三菱電線工業株式会社  
兵庫県尼崎市東向島西之町 8 番地

(72)発明者 佐々木 孝蔵

兵庫県尼崎市東向島西之町 8 番地 三菱電  
線工業株式会社内

(72)発明者 高田 善典

兵庫県尼崎市東向島西之町 8 番地 三菱電  
線工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 藤本 勉

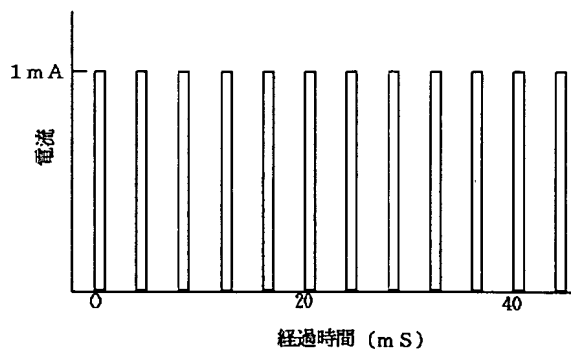
(54)【発明の名称】 L i 二次電池の充電方法

(57)【要約】

【目的】 金属リチウムを負極に用いた高起電力の L i 二次電池の実用化を目的に、充電を繰り返しても充電不良を生じない充電方法を得ること。

【構成】 金属リチウムを負極とする L i 二次電池に対し、その正負極を介して通電・停止を繰り返すパルス電流方式で充電する L i 二次電池の充電方法。

【効果】 金属リチウムで負極を形成した高起電力の L i 二次電池に対して充電不良を生じることなく充電を多数回繰り返せる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属リチウムを負極とするLi二次電池に対し、その正負極を介して通電・停止を繰り返すパルス電流方式で充電することを特徴とするLi二次電池の充電方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、金属リチウムを負極とする高起電力のLi二次電池に対してパルス電流方式で充電する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 有機電解液を用いてなるLi二次電池において、起電力の点よりは金属リチウムによる負極形成が有利であることが知られているが、一定電流を連続通電する従来の充電方法では充電不良を誘発して繰り返し充電できないため実用には至っておらず、起電力の低下を受容しつつ充電不良を生じないリチウム合金や層間化合物、多孔質体を負極に用いたものが実用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、金属リチウムを負極に用いた高起電力のLi二次電池の実用化を目的に、充電を繰り返しても充電不良を生じない充電方法の開発を課題とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、金属リチウムを負極とするLi二次電池に対し、その正負極を介して通電・停止を繰り返すパルス電流方式で充電することを特徴とするLi二次電池の充電方法を提供するものである。

## 【0005】

【作用】 本発明者らは、負極に金属リチウムを用いたLi二次電池を実用化するために鋭意研究を重ねる中でデンドライトの成長が充電不良の誘発原因であることを究明し、さらに研究を重ねてパルス電流による充電方式により充電不良を克服できることを見出した。すなわち通電・停止を繰り返すパルス電流方式で充電することによりデンドライトの成長を防止でき、充電不良を生じずに繰り返し充電できて負極に金属リチウムを用いた高起電力のLi二次電池の実用化が可能になる。

【0006】 前記においてパルス電流充電方式による充電不良の解消機構の詳細は不明であるが、デンドライトは充電時の通電で電池形成成分が結晶化して電析初期には針状結晶物として成長するものと考えられ、パルス

充電による通電の停止でデンドライトが成長する濃度に低下する前に拡散層の成長が停止し、次の通電までに濃度が均一化されて拡散層が消失し、これが充電のパルス毎に繰り返されるためデンドライトが成長しないものと考えられる。

## 【0007】

【実施例】 本発明は、電池の正負極を介して通電・停止を繰り返すパルス電流方式により、負極に金属リチウムを用いた高起電力のLi二次電池に対し充電するものである。充電対象のLi二次電池としては、負極を金属リチウムで形成したものであるほかは特に限定はなく、有機電解液を用いて従来に準じて形成したものであってもよい。

【0008】 充電は、適宜なパルス電源を用いて行うことができ、充電の電圧や電流等については従来に準じることができる。パルス電流の一般的な通電条件は、通電時間0.1～10mS、停止時間0.5～100mSである。

## 【0009】 実施例1

セパレータにガラスフィルターを用いてLiCoO<sub>2</sub>/PC+LiClO<sub>4</sub> (1M) /Liからなるセルを形成し、このLi二次電池に図1の如きパルス電流を供給して充電する操作を繰り返してサイクル特性を調べた。測定は、充放電測定装置（北斗電工社製）を用いて、通電時間1mS、停止時間3mS、充電電流1mA、充電時間200分間とした。なお電極面積は正負極共に2cm<sup>2</sup>とした。

## 【0010】 実施例2

通電時間2mS、停止時間2mS、充電電流4mA、充電時間100分間としたほかは実施例1に準じてサイクル特性を調べた。

## 【0011】 比較例1

実施例1と同じ構成のLi二次電池に充電電流1mAで50分間連続して充電する操作（充電電気量は実施例1と同じ）を繰り返して前記に準じサイクル特性を調べた。

## 【0012】 比較例2

充電電流を4mAとしたほかは比較例1に準じてサイクル特性を調べた。

【0013】 実施例、比較例でのサイクル特性評価における各回の充放電効率を表1に示した。

## 【表1】

サイクル数 (回目)	充 放 電 効 率 (%)			
	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
1～20	92	92	68	充電不能
21	91	90	65	同上
22	90	89	65	同上
23	90	89	61	同上
24	88	86	60	同上
25	86	84	50	同上

【0014】表1より、比較例1の連続充電方式では21サイクル目から充放電効率が徐々に低下しはじめて25サイクル目で急激に低下するが、実施例のパルス電流による充電方式では25サイクル目でも86%ないし84%の充放電効率を示し、充放電効率の低下の程度が非常に緩やかで25サイクルを超えても良好な充放電効率を示した。なお比較例2では、1サイクルにてデンドライトによる短絡トラブルが発生して充電不能となった。

【0015】

【発明の効果】本発明によれば、負極に金属リチウムを用いた高起電力のLi二次電池に対して充電不良を生じることなく充電を多数回繰り返すことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1におけるパルス電流による充電を示したグラフ

【図1】

